



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑭ Offenlegungsschrift
DE 196 39 174 A 1

⑮ Int. Cl.⁸:
C 23 C 18/34
C 23 C 18/42

⑯ Aktenzeichen: 196 39 174.1
⑰ Anmeldetag: 24. 9. 86
⑱ Offenlegungstag: 24. 4. 87

DE 196 39 174 A 1

⑲ Unterpriorität: ⑳ ㉑ ㉒
23.10.85 JP 7-298196

㉓ Anmelder:
C. Uyemura & Co., Ltd., Osaka, JP

㉔ Vertreter:
TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

㉕ Erfinder:
Uchida, Hiroki, Hirakata, Osaka, JP; Kiso, Masayuki,
Hirakata, Osaka, JP; Nakamura, Takayuki, Hirakata,
Osaka, JP; Komitani, Tohru, Hirakata, Osaka, JP;
Sasai, Rumiko, Hirakata, Osaka, JP; Shimizu,
Keiichi, Hirakata, Osaka, JP

㉖ Lösung und Verfahren für das außenstromlose Verarbeiten

㉗ Zu einer Lösung für das stromlose Verarbeiten, umfassend ein wasserlösliches Nicksalz, ein Reduktionsmittel und einen Komplexbildner, wird eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung gegeben, beispielsweise Naturschwefel, Disulfid, Polysulfid und Disulfid. Die Erfindung stellt ebenso ein Verfahren zum stromlosen Verarbeiten vor, umfassend die Schritte des Einwirkens des Werkstücks in ein Bad für stromloses Verarbeiten, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Nicksüberzug abgeschieden wird, und des Einwirkens des vernickelten Werkstücks in ein Bad für stromloses Vergolden, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Goldüberzug abgeschieden wird.

DE 196 39 174 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 97 702 017/596

12/23

DE 196 39 174 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Lösung für das (außenstromlose Vernickeln mit einer verbesserten Fähigkeit zur Ausbildung feiner Muster und ein Verfahren zum chemischen Abscheiden eines Nickelüberzuges auf einem Werkstück. Sie betrifft ebenso ein Verfahren zum (außenstromlosen elektrolytischen Dickvergoldn, das in der Lage ist, auf einem chemisch vernickelten Werkstück chemisch einen dicken Goldüberzug abzuscheiden, welches Verfahren bei der Ausbildung von Goldüberzügen auf Leiterplatten und elektronischen Teilen industriell vorteilhaft ist.

Das (außenstromlose oder chemische Vernickeln wurde wegen seiner vorteilhaften Merkmale auf einer großen Vielzahl von Gebieten angewandt. Beispielsweise wurde das stromlose Vernickeln in heutigem Umfang bei elektronischen Geräten angewandt. Die Technologie des stromlosen Vernickelns hat jedoch nicht vollkommen Stand gehalten mit dem dringenden Bedarf von der elektronischen Anwendungsseite her.

Die Nachfrage nach einer Gewichtsreduzierung elektronischer Geräte förderte die Steigerung der Dichte der Komponenten-Schaltungen und führte zu feineren Schaltungsstrukturen. Es treten zahlreiche Probleme auf, wenn herkömmliche Lösungen für außenstromloses Plattieren zum Plattieren auf solchen feinen Mustern verwendet werden. Eine verringerte Linienbreite ergibt das Problem, daß die Plattierung eine dünne Schicht aufweist. Ein enger Musterabstand ergibt Probleme hinsichtlich eines verringerten Widerstands zwischen Linien bzw. Leiterbahnen durch Plattierungsvorwölbe oder -wucher sowie eines Kurzschlusses durch eine Plattierungsbilke. Der Ausdruck "dünne Schicht" bedeutet, daß eine Plattierung nicht vollständig auf einer Schicht einer Leiterbahn bei Betrachter in Querschnitt abgedeckt worden ist, und daß der Plattierungsbereich an der Schicht signifikant dünner ist als der Rest der Plattierung. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß der Stabilisator übermäßig an der Schicht haftet und so eine Metallabscheidung behindert. Der Ausdruck "Plattierungswucher" bedeutet, daß die Plattierung von metallischen Kanten oder Leiterbahnen heraustragt und ein Überzug sich um die Leiterbahnen herum abscheidet. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß nach einer Palladium (Aktivator)-Behandlung haften um die Leiterbahnen herum zurückgebliebenes Palladium mittels der Lösung zum stromlosen Vernickeln zu metallischem Palladium reduziert werden, welches eine Katalyse ausübt und zu einer Nickelabscheidung darauf beiträgt.

Ebenso wird das stromlose Vergolden oft auf dem Gebiet industrieller Elektronikteile wie Leiterplatten, keramischer IC-Packungen, ITO-Substrate und IC-Karten angewandt, da Gold viele Vorteile aufweist einschließlich elektrischer Leitfähigkeit, physikalischer Eigenschaften wie Thermokompression-Bindfähigkeit, Oxidationsbeständigkeit und chemische Beständigkeit. Es ist ein wichtiges Problem in der Leiterplattenindustrie, in wirksamer Weise dicke Goldüberzüge chemisch abzuscheiden.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine Lösung und ein Verfahren zum stromlosen Vernickeln vorzusehen, welche die Probleme einer dünnen Schicht auf Mustern bzw. -bahnen und eines Nickelüberzuges überwunden und hinsichtlich der Feinmustersdefinition verbessert sind.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zum stromlosen Dickvergoldn vorzusehen, welches darin industriell vorteilhaft ist, daß ein dicker Goldüberzug innerhalb einer kurzen Zeit chemisch abgeschieden werden kann.

Gemäß der Erfindung hat sich gezeigt, daß durch Zusatz einer Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung, typischerweise eines Thionats, Dithionats, Polythionats oder Dithionits, zu einer Lösung für das stromlose Vernickeln völlig unerwartet die Probleme einer dünnen Schicht und eines Nickelplattierungswuchses überwunden werden können und das Problem einer Kurzschlußbildung durch Reflöten eliminiert ist. Es hat sich weiterhin gezeigt, daß wenn ein Werkstück einer chemischen Nickelplattierung in einem stromlosen Nickelplattierungsbad, das eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält, unterzogen wird und das nickelplattierte Werkstück weiterhin einer chemischen Goldplattierung unterzogen wird, ein Goldüberzug schnell bis zu einer wesentlichen Dicke abgeschieden werden kann.

Es hat sich darüber hinaus gezeigt, daß wenn ein Werkstück zuerst in ein Bad für stromloses Vernickeln, das keine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält, für die chemische Abscheidung eines Nickelgrundüberzuges auf dem Werkstück eingetaucht und danach in ein Bad für stromloses Vernickeln, das eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält, für die chemische Abscheidung eines Nickelüberzuges auf dem Nickelgrundüberzug eingetaucht wird, ein Goldüberzug in kurzer Zeit bis zu einer wesentlichen Dicke abgeschieden werden kann. Der Goldüberzug weist eine ausgezeichnete äußere Erscheinung auf, die im Verhältnis der Zeit keiner Verätzung unterliegt. Die vorliegende Erfindung basiert auf diesen Erkenntnissen.

Gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung wird eine Lösung zum außenstromlosen Vernickeln vorgesehen, umfassend ein wasserlösliches Nickel Salz, ein Reduktionsmittel, einen Komplexbildner und eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung.

Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum stromlosen Vernickeln vorgesehen, umfassend den Schritt des Eintauchens eines Werkstücks in die oben definierte Lösung für das stromlose Vernickeln, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Nickelüberzug abgeschieden wird.

Gemäß einem dritten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum außenstromlosen Dickvergoldn vorgesehen, umfassend die Schritte des Eintauchens eines Werkstücks in die oben definierte Lösung zum stromlosen Vernickeln, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Nickelüberzug abgeschieden wird, und des Eintauchens des vernickelten bzw. nickelplattierten Werkstücks in ein Bad für stromloses Vergolden, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Goldüberzug abgeschieden wird.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum außenstromlosen Dickvergoldn vor, umfassend die Schritte des Eintauchens eines Werkstücks in ein Bad zum stromlosen Vernickeln, welches keine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Nickel-

DE 196 39 174 A1

grundüberzug abgeschlossen wird; des Einranchens des Werkstücks in ein Bad für essentstomloses Vernickeln, das eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält, wodurch auf dem Nickelgrundüberzug oberhalb des Nickelüberzugs abgeschlossen wird; und des Durchführens eines stromlosen Vergoldens auf dem zweifach nickschichtigen Werkstück.

Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen näher erläutert.

Fig. 1 ist ein Diagramm, welches die Dicke eines Goldüberzugs als eine Funktion der Plattierungszeit zeigt, wenn ein Goldüberzug auf einem oberhalb abgeschlossenen Nickelüberzug chemisch abgeschlossen wird.

Fig. 2 ist eine schematische Querschnittsansicht einer Überzugsstruktur auf einem Werkstück mit einem Nickelüberzug und einem Goldüberzug, welche Nadelfächer zeigt, die sich durch den Nickelüberzug erstrecken.

Fig. 3 ist eine schematische Querschnittsansicht einer Überzugsstruktur auf einem Werkstück mit einem Nickelgrundüberzug, einem Nickelüberzug und einem Goldüberzug, welche Nadelfächer zeigt, die sich durch den Nickelüberzug erstrecken.

Im allgemeinen enthält eine Lösung für das stromlose Vernickeln ein wasserlösliches Nickel Salz, ein Reduktionsmittel und einen Komplexbildner.

Nickelsulfat und Nickelchlorid sind typisch für das wasserlösliche Nickel Salz. Die Menge des verwendeten Nickel Salzes beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Mol/Liter, weiter vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Mol/Liter.

Beispiele des Reduktionsmittels umfassen hypophosphorige Säure, Hypophosphite wie Natriumhypophosphit, Dimethylaminboran, Trimethylaminboran und Hydrazin. Die Menge des verwendeten Reduktionsmittels beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Mol/Liter, weiter vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Mol/Liter.

Beispiele des Komplexbildners umfassen Carbonate wie Acetate, Benzoesäure, Milchsäure, Zitronensäure, Natriumsalze von Carbonsäuren, Carbonsäuren wie Glycin, Alanin, Iminodisäuren, Algin und Glutaminsäure. Die Menge des verwendeten Komplexbildners beträgt vorzugsweise 0,01 bis 2 Mol/Liter, weiter vorzugsweise 0,05 bis 1 Mol/Liter.

Oftmals wird ein Stabilisator weiterhin der Lösung für das stromlose Vernickeln zugesetzt. Beispielfähige Stabilisatoren sind wasserlösliche Nitrate wie Nitrat und Schwefelverbindungen wie Thiodiglykolate. Der Stabilisator wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 100 mg/Liter verwendet.

Gemäß der Erfindung wird eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung der Lösung für das stromlose Vernickeln hinzugefügt. Der Zusatz dieser Verbindung ermöglicht es der Lösung, oberhalb eines Nickelüberzugs auf einem feinen Muster durchgeführt wird.

Die Verbindungen mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung sind vorzugsweise anorganische Schwefelverbindungen wie Thiosulfate, Dithionate, Polythionate und Dithionite, obwohl organische Schwefelverbindungen verwendbar sind. Die Polythionate besitzen die Formel $O_3S_n-SO_3$, wobei n für 1 bis 4 steht. Oftmals werden wasserlösliche Salze, typischerweise Alkalimetallsalze eingesetzt. Die Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung wird vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 100 mg/Liter, insbesondere 0,05 bis 50 mg/Liter zugesetzt. Weniger als 0,01 mg/Liter der Verbindung wäre ineffektiv für die erfindungsgemäßen Zwecke, wohingegen mehr als 100 mg/Liter der Verbindung die Abschcheidung eines Nickelüberzugs verhindern würden.

Die erfindungsgemäße Lösung zum stromlosen Vernickeln besitzt einen pH von 4 bis 7, insbesondere von 4 bis 6.

Unter Verwendung der Lösung für das stromlose Vernickeln mit der obengenannten Zusammensetzung kann ein Nickelüberzug chemisch auf einem feinen Muster oder Werkstück durch herkömmliche Techniken ausgebildet werden, d. h. einfach durch Eintauchen des Werkstücks in die Plattierungslösung. Das zu plattierende Werkstück besteht aus einem Metall, welches die reduzierende Abschcheidung eines stromlosen Nickelüberzugs katalysieren kann, wie Eisen, Cobalt, Nickel, Palladium oder Legierungen hiervon. Nichtkatalytische Metalle können insoweit verwendet werden, als sie einer galvanischen Initiierung durch Anlegen von Strom an das Werkstück unterzogen werden, bis die reduzierende Abschcheidung eingeleitet ist. Alternativ wird das stromlose Plattieren auf einem nichtkatalytischen Metallwerkstück durchgeführt, nachdem ein Überzug eines katalytischen Metalls wie vorangehend erwähnt, vorausgesetzt darauf abgeschlossen worden ist. Weiterhin kann das stromlose Plattieren auf einem Werkstück aus Glas, Keramik, Kunststoff oder nichtkatalytischen Metallen durchgeführt werden, nachdem katalytische Metallkerne, wie Palladiumkerne mittels herkömmlicher Technik darauf aufgebracht worden sind. Die Plattierungstemperatur beträgt vorzugsweise 40 bis 95°C, insbesondere 60 bis 85°C. Falls erwünscht, wird die Plattierungslösung während des Plattierens bewegt bzw. gerührt.

Wenn ein Nickelüberzug auf einem feinen Muster an einem erfindungsgemäßen Bad für das stromlose Vernickeln abgeschlossen wird, tritt geringe Verdünnung an Metallionskonzentration auf und das Kurzschlussproblem durch Brücken aufgrund von Nickelüberzugsanwachsen wird überwunden.

Das Werkstück mit einem darauf chemisch abgeschlossenen Nickelüberzug ist für das stromlose Vergolden geeignet bzw. anwendbar, insbesondere wenn ein stromloses Vergolden auf einem Nickelüberzug durchgeführt wird, welcher aus einer Lösung für stromloses Vernickeln, welche dadurch charakterisiert ist, daß sie eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält, abgeschlossen worden ist, kann ein dicker Goldüberzug innerhalb kurzer Zeit abgeschlossen werden, verglichen mit dem stromlosen Vergolden auf einem Nickelüberzug, welcher auf einer herkömmlichen Lösung für stromloses Vernickeln chemisch abgeschlossen worden ist.

Das hier verwendete Bad für das stromlose Vergolden enthält eine Goldquelle, einen Komplexbildner sowie weitere Komponenten. Die Goldquelle kann aus den üblicherweise bei herkömmlichen Goldplattierungsabständen eingesetzten gelöst werden, beispielsweise Goldcyanid, Goldchlorid und Goldtrichlorid. Ein wasserlösliches Salz eines Goldcyanids wie Kaliumgoldcyanid ist besonders geeignet. Die Menge der zugegebenen Goldquelle ist nicht kritisch, obwohl die Goldkonzentration in dem Bad vorzugsweise 0,5 bis 10 g/Liter, insbesondere 1 bis 5 g/Liter beträgt. Die Abschcheidungsrate erhöht sich wesentlich im Verhältnis zu der Menge an zugesetzter

DE 196 39 174 A1

Goldquelle, d. h. der Goldionenkonzentration in dem Bad. Eine Goldkonzentration von mehr als 10 g/Liter ergibt eine erhöhte Abscheidungsrate, verleiht jedoch dem Bad geringere Stabilität. Eine Goldkonzentration von weniger als 0,5 g/Liter führt zu einer sehr geringen Abscheidungsrate.

Es können beliebige der bereits bekannten Komplexbildner in dem Bad zum stromlosen Vergolden verwendet werden. Beispielsweise eignen sich Ammoniumsulfat, Amino-carboxylate, Carboxylate und Hydroxycarboxylate. Der Komplexbildner wird vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 300 g/Liter, insbesondere 10 bis 200 g/Liter hinzugefügt. Weniger als 5 g/Liter des Komplexbildners wären weniger wirksam und würden in nachteiliger Weise die Lösungsstabilität beeinträchtigen. Mehr als 300 g/Liter des Komplexbildners wären unwirtschaftlich, da kein zusätzlicher Effekt erzielt wird.

Weiterhin können Thionalsäure, Hydroxide und Ascorbate als Reduktionsmittel eingegeben werden. Beispielsweise Thionalsäure und Ammoniumthionalsulfat, Natriumthionalsulfat und Kaliumthionalsulfat. Die Reduktionsmittel können alleine oder in Vermischung aus zwei oder mehreren verwendet werden. Die Mergo des zugesetzten Reduktionsmittels ist nicht kritisch, obwohl eine Konzentration von 0 bis 10 g/Liter, insbesondere 0 bis 5 g/Liter bevorzugt ist. Die Abscheidungsrate erhöht sich im wesentlichen anteilmäßig zu der Konzentration des Reduktionsmittels. Bei Zugabe von mehr als 10 g/Liter an Reduktionsmittel ist die Abscheidungsrate nicht weiter erhöht und das Bad würde weniger stabil sein. Selbst wenn das Reduktionsmittel nicht zugesetzt wird, findet die Goldabscheidung durch eine Substitutionsreaktion mit Nickel statt.

Zusätzlich zu den oben genannten Komponenten kann das Bad für das stromlose Vergolden weiterhin pH-Einstellungsmittel wie Phosphate, Phosphite und Carboxylate, Kristall-Einstellungsmittel wie Li, Al und Pb sowie weitere verschiedene Additive enthalten.

Das Bad für das stromlose Vergolden wird vorzugsweise bei etwa Neutralität, oftmals bei pH 3,5 bis 9, insbesondere pH 4 bis 9 eingesetzt.

Das Bad für das stromlose Vergolden wird hierin als Dickvergoldungssystem verwendet. Das erfindungsgemäße Verfahren zum stromlosen Vergolden kann in herkömmlicher Weise durchgeführt werden, mit der Ausnahme, daß das vorgenannte Bad für das stromlose Vergolden verwendet wird. Unter Verwendung des vorgenannten Bads für das stromlose Vergolden kann ein Goldüberzug direkt auf einem Werkstück mit einem gemäß der Erfindung darauf chemisch abgeschiedenen Nickelüberzug chemisch abgeschieden werden. Insbesondere bei dem Betreiben, einen dicken Goldüberzug auszubilden, ist es bevorzugt, daß einer stromlosen Goldvorplattierung eine stromlose Dickgoldplattierung folgt. Die vorausgehende stromlose Goldvorplattierung dient zur Modifizierung der Oberfläche der nickelplattierten Werkstücke, um so für die nachfolgende Dickgoldplattierung aufnahmefähig zu sein. Als ein Ergebnis liefert der nachfolgende Dickgoldüberzug fest an dem darunterliegenden Werkstück und ergibt eine gleichmäßige Dicke.

Das hier verwendete Bad für die stromlose Goldvorplattierung besitzt eine Zusammensetzung einschließlich einer wie oben erwähnten Goldquelle in einer Konzentration von 0,5 bis 10 g/Liter, insbesondere 1 bis 5 g/Liter Gold und eines Komplexbildners wie EDTA, Alkalimetallsalze hiervon und des oben beispielhaft angegebenen Mittels in einer Konzentration von 5 bis 300 g/Liter, insbesondere 10 bis 200 g/Liter. Das Bad wird auf einen pH von 3,5 bis 9 eingestellt.

Wenn eine Goldplattierung unter Verwendung des oben genannten Bads für stromloses Vergolden durchgeführt wird, umfasst bevorzugte Plattierungsbedingungen eine Temperatur von 20 bis 95°C, insbesondere 30 bis 90°C und eine Zeit von 1/2 bis 30 min, insbesondere 1 bis 15 min für das Bad zum stromlosen Goldvorplattieren und eine Temperatur von 20 bis 95°C, insbesondere 50 bis 90°C und eine Zeit von 1 bis 60 min, insbesondere 5 bis 10 min für das Bad für die stromlose Dickvergoldung. Wenn die Badtemperatur für die stromlose Dickvergoldung weniger als 20°C beträgt, ist die Abscheidungsrate gering, was für einen Dicküberzug weniger produktiv und unwirtschaftlich ist. Temperaturen von mehr als 95°C können einen Zersetzung des Plattierungs-bads bewirken.

Wenn eine stromlose Dickvergoldung direkt auf dem nickelplattierten Werkstück durchgeführt wird, sollte das Bad vorzugsweise eine Temperatur von 50 bis 95°C, insbesondere 70 bis 90°C, aufweisen. Badtemperaturen unterhalb 50°C führen zu einer geringen Abscheidungsrate, während Badtemperaturen über 95°C die Abscheidungsrate erhöhen, jedoch den resultierenden Goldüberzug weniger stabil machen.

Gemäß der Erfindung kann ein dicker Goldüberzug abgeschieden werden durch Durchführen des stromlosen Vergoldens auf einen Nickelüberzug, welcher chemisch aus einer Lösung für stromloses Vergolden, die durch charakterisiert ist, daß sie eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält, abgeschieden worden ist. In dieser Hinsicht ist es empfehlenswert, das stromlose Vernickeln auf einem Werkstück in einem Bad, das keine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, durchzuführen, um chemisch einen Nickelgrundüberzug abzuscheiden, danach stromloses Vernickeln in einem Bad, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, für die chemische Abscheidung eines Nickelüberzugs auf dem Nickelgrundüberzug durchzuführen und schließlich das stromlose Vergolden durchzuführen.

Die Gründe werden nachfolgend beschrieben. Unabhängig vom Vorliegen eines Reduktionsmittels in dem Bad für das stromlose Vergolden findet die chemische Plattierung von Gold im wesentlichen durch Substitutionsreaktion mit einem stromlosen Nickelüberzug (beispielsweise ein Nickelbad, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält) statt, insbesondere wenn die Goldquelle des Bades für das stromlose Vergolden ein Salz eines Goldkynids ist, d. h. durch einen Mechanismus, bei dem das Gold an Au^+ in gleicher Weise reduziert wird, wie der Nickelüberzug in dem Bad für das stromlose Vergolden aufgelöst wird.



Begleitend auf Fig. 2 trägt ein Werkstück 1 einen Nickelüberzug 2, der darauf aus einem Bad zum strom-

DE 196 39 174 A1

sen Vernickeln, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, abgeschieden worden ist, und einen Goldüberzug 3, der darauf aus einem Bad für stromloses Vergolden abgeschieden worden ist. Der oben genannte Mechanismus schließt vor, daß während dem chemischen Mattieren von Gold der Nickelüberzug 2 lokal zur Bildung von Nadellochern 4, welche das Werkstück 1 erreichen, aufgelöst werden kann. Unter der Situation, daß die Nadellocher 4 tief in das Werkstück erstrecken, kann, wenn das Werkstückgrundmaterial ein korrodierbares Metall wie Kupfer ist, das korrodierbare Metall herausgelöst werden. Nachdem es einmal herausgelöst worden ist, migriert das korrodierbare Metall durch die Nadellocher und verschmutzt das Bad für das stromlose Vergolden und den abschließenden Goldüberzug, wobei dieser verfehrt wird.

Fig. 3 zeigt die Struktur der bevorzugten Ausführungsform, bei der ein Nickelgrundüberzug 5 zwischen dem Werkstück 1 und dem Nickelüberzug 2 vorgesehen wird. Im einzelnen wird der Nickelüberzug 5 auf dem Werkstück 1 aus einem Bad für stromloses Vernickeln, das keine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, abgeschieden und der Nickelüberzug 2 darauf aus einem Bad für stromloses Vernickeln, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, abgeschieden. Hinsichtlich der Auflösungsraten des stromlosen Nickelüberzugs in einem Bad für stromloses Vergolden (die Umwandlungsrate von einem Goldion zu metallischem Gold) ist der Nickelüberzug 2, welcher aus einem Bad für stromloses Vernickeln, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, signifikant schneller als der Nickelgrundüberzug 5, der aus einem Bad für das stromlose Vernickeln, das keine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, resultiert. D.h. der Nickelgrundüberzug 5, der aus einem Bad für stromloses Vernickeln resultiert, das keine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, besitzt eine sehr geringe Auflösungsrate bzw. langsame Auflösungs geschwindigkeit. Selbst wenn dann der Nickelüberzug 2, der aus dem Bad für das stromlose Vernickeln resultiert, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, lokal aufgelöst wird, um durch den Überzug 2 hindurch Nadellocher 4 zu bilden, wie in Fig. 3 gezeigt, enden diese Nadellocher 4 an der Oberfläche des Nickelgrundüberzugs 5. Keine Nadellocher erstrecken sich weiterhin in den Nickelgrundüberzug 5. Die sich daraus ergebende Situation ist die, daß neue Nadellocher in der Nickelüberzug 2 an unterschiedlichen Stellen gebildet oder die vorausgehend gebildeten Nadellocher 4 seitlich verbreitert werden.

Wenn demzufolge stromloses Vergolden durchgeführt wird, nachdem der Nickelüberzug 2 aus einem Bad für das stromlose Vernickeln, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, auf dem Nickelgrundüberzug 5, der aus einem Bad für das stromlose Vernickeln resultiert, das keine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, abgeschieden worden ist, kann ein Goldüberzug von wesentlicher Dicke innerhalb kurzer Zeit abgeschieden werden ohne die Probleme, daß das Bad für das stromlose Vergolden mit Metallionen, die sich aus dem Werkstück-Basismaterial herauslösen, verschmutzt und der Goldüberzug hiermit verfehrt werden kann.

Die Zusammensetzung des Bades für das stromlose Vernickeln, das keine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, kann die gleiche sein wie die Zusammensetzung des vorgenannten Bades für das stromlose Vernickeln, welches eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, mit der Ausnahme, daß die Verbindung mit einer S-S-Bindung weggelassen wird. Die Platisierungsbedingungen können ebenso die gleichen sein.

Demgemäß ist die bevorzugte Ausführungsform der Verwendung eines Nickelgrundüberzugs in vorteilhafter Weise anwendbar, wenn das Basismetall des Werkstücks ein korrodierbares Metall wie Kupfer ist, wenn beispielsweise das Werkstück eine Leiterplatte ist.

Vorzugsweise hat der Nickelgrundüberzug, der aus einem Bad für das stromlose Vernickeln, das keine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, resultiert, eine Dicke von 0,5 bis 5 µm, insbesondere 1 bis 3 µm. Auf diesem Nickelgrundüberzug wird ein Nickelüberzug aus einem Bad für das stromlose Vernickeln, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält abgeschieden, vorzugsweise bis zu einer Dicke von 0,5 bis 5 µm, insbesondere 1 bis 5 µm.

Wenn die Werkstückbasis kein korrodierbares Metall ist, kann ein Nickelüberzug direkt auf dem Werkstück aus einem Bad für stromloses Vernickeln, das eine Verbindung mit einer S-S-Bindung enthält, abgeschieden werden. Bei dieser Ausführungsform besitzt der Nickelüberzug vorzugsweise eine Dicke von 0,5 bis 10 µm, insbesondere 1 bis 5 µm. Vorzugsweise wird der Nickelüberzug bis zu einer ausreichenden Dicke abgeschieden, um zu verhindern, daß Nadellocher sich durch den Überzug hindurch erstrecken oder um Nadellocher zu verringern.

Die Dicke des stromlosen Goldüberzugs ist nicht kritisch, obwohl diese im allgemeinen 0,1 bis 2 µm, vorzugsweise 0,3 bis 0,8 µm beträgt.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Vergleichsbeispiel 1

Nickelsulfat	20 g/l
Natriumhypophosphit	20 g/l
Äpfelsäure	10 g/l
Natriumsuccinat	20 g/l
Bleichen	1,0 mg/l
pH	4,6
Temperatur	85°C

DE 196 39 174 A1

Vergleichsbeispiel 2

Nickelsulfat	20 g/l
Natriumhypophosphit	20 g/l
Äpfelsäure	10 g/l
Natriumascorbat	20 g/l
Thiodiglykolsäure	10 mg/l
pH	4,5
Temperatur	85°C

Beispiel 1

Nickelsulfat	20 g/l
Natriumhypophosphit	20 g/l
Äpfelsäure	10 g/l
Natriumascorbat	20 g/l
Bleichen	1,0 mg/l
Natriumthiosulfat	1,0 mg/l
pH	4,5
Temperatur	85°C

Beispiel 2

Nickelsulfat	20 g/l
Natriumhypophosphit	20 g/l
Äpfelsäure	10 g/l
Natriumascorbat	20 g/l
Bleichen	1,0 mg/l
Natriumthiosulfat	5,0 mg/l
pH	4,5
Temperatur	85°C

Beispiel 3

Nickelsulfat	20 g/l
Natriumhypophosphit	20 g/l
Äpfelsäure	10 g/l
Natriumascorbat	20 g/l
Bleichen	1,0 mg/l
Natriumthiosulfat	9,0 mg/l
pH	4,5
Temperatur	85°C

Unter Verwendung der jeweiligen Plättierungsbedingungen bei der angegebenen Temperatur wurde Nickel chemisch auf einem Testmuster aus Kupfer mit einer Breite von 18 µm, einer Linienbreite von 50 µm und einer Schlitzbreite von 50 µm abgeschieden, um einen Nickelüberzug von 3,0 µm Dicke zu bilden. Durch ein Stereomikroskop wurde der Nickelüberzug visuell hinsichtlich seiner Qualität und Brücken aus Nickel über Schaltungsflächen begutachtet. Das Muster wurde geschnitten, um die Schaltungsfläche einer Leitungslinie wurde hinsichtlich Schalterverdünnung durch ein Stereomikroskop begutachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

DE 196 39 174 A1

Tabelle 1

Nickelüberzug	Vgl.bsp. 1	Vgl.bsp. 2	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	
Auswuchs	Gefunden	Gefunden	Nein	Nein	Nein	5
Brücke	Gefunden	Gefunden	Nein	Nein	Nein	10
Dünne Schulter	Gefunden	Gefunden	Nein	Nein	Nein	15

Beispiel 4

Unter Verwendung der Lösung für stromloses Vernickeln aus Beispiel 1 wurde ein Nickelüberzug von 5 µm Dicke chemisch auf einem Kupferstreifen abgeschieden. Dann wurde auf dem nickelplattierten Kupferstreifen eine Vorplattierung in einer Lösung für stromloses Vorvergolden mit der nachfolgenden Zusammensetzung unter den folgenden Bedingungen durchgeführt und danach darauf ein dicker Goldüberzug in einer Lösung für stromloses Dickvergolden der nachfolgenden Zusammensetzung unter den folgenden Bedingungen chemisch abgeschieden. Die Dicke des Goldüberzugs wurde in Abständen gemessen. Die Ergebnisse sind in dem Diagramm der Fig. 1 aufgetragen.

Lösung für das stromlose Ockvorplattieren

KAu(CN) ₂ (An 1,0 g/l)	1,5 g/l
EDTA - 2 Na	5,0 g/l
Dikaliumstrat	30,0 g/l
pH	7
Temperatur	90°C
Zeit	7 min

Lösung für das stromlose Dickvergolden

KAu(CN) ₂ (An 4,0 g/l)	5,0 g/l
Ammoniumnitrat	200 g/l
Natriumthioocelat	0,5 g/l
Ammoniumphosphat	5,0 g/l
pH	8
Temperatur	90°C

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 4 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Lösung für das stromlose Vernickeln aus Vergleichsbeispiel 1 verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in dem Diagramm der Fig. 1 aufgetragen.

Aus Fig. 1 ist zu ersehen, daß wenn das stromlose Vorvergolden (Beispiel 4) auf dem Nickelüberzug durchgeführt wurde, welcher chemisch aus der Lösung für stromloses Vorvergolden (Beispiel 1) abgeschieden worden ist, ein signifikant dicker Goldüberzug pro Zeiteinheit abgeschieden werden kann, verglichen mit dem stromlosen Goldüberzug (Vergleichsbeispiel 3) auf dem Nickelüberzug, welcher chemisch aus der Lösung für stromloses Vernickeln aus Vergleichsbeispiel 1 abgeschieden worden ist. Es kann ein Goldüberzug mit einer Dicke von 0,5 µm oder mehr in einer kurzen Zeit abgeschieden werden.

Beispiel 5

Unter Verwendung einer Lösung für stromloses Vernickeln der nachfolgenden Zusammensetzung wurde ein chemisches Vernickeln während 15 min unter den nachfolgend gezeigten Bedingungen durchgeführt, um einen Nickelgrundüberzug von 2,5 µm Dicke auf einem Kupferstreifen abzuscheiden.

DE 196 39 174 A1

Nickelgrundüberzug

Nickelsulfat	20 g/l
Natriumhypophosphit	20 g/l
Äpfelsäure	10 g/l
Natriumoxalat	20 g/l
Bleiloa	1,0 mg/l
pH	4,6
Temperatur	85°C
Zeit	15 min

Unter Verwendung einer Lösung für chromloses Vernickeln, der nachfolgend gezeigten Zusammensetzung wurde ein chemisches Vernickeln während 15 min unter den nachfolgend gezeigten Bedingungen durchgeführt, um einen Nickelüberzug von 3,0 µm Dicke auf dem Nickelgrundüberzug abzuscheiden.

Nickelüberzug

Nickelsulfat	20 g/l
Natriumhypophosphit	20 g/l
Äpfelsäure	10 g/l
Natriumoxalat	20 g/l
Bleiloa	1,0 mg/l
Natriumthiosulfat	1,0 mg/l
pH	4,6
Temperatur	85°C
Zeit	15 min

Dann wurde eine Vorplattierung während 7 min auf dem zweifach nickelplattierten Kupferstreifen in einer Lösung für chromloses Vorvergolden der gleichen Zusammensetzung unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt und danach eine Goldüberzug während 20 min in einer Lösung für chromloses Dickvergolden der gleichen Zusammensetzung unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, wodurch ein dicker Goldüberzug von 65 µm Dicke abgeschieden wurde.

Der plattierte Streifen wurde an der Luft bei 150°C während 4 h gehalten, bevor sein äußeres Aussehen geprüft wurde. Es konnte keine Verfärbung gesehen werden und die äußere Erscheinung war dieselbe wie unmittelbar nach dem Plattieren.

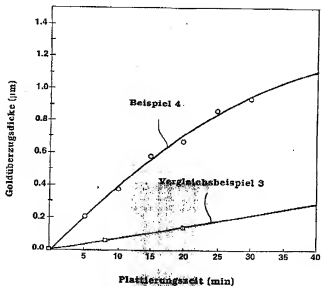
Mittels der gleichen Prüfung war eine ähnliche Probe ohne Nickelgrundüberzug leicht verfärbt, obwohl sie für die praktische Verwendung vollkommen akzeptabel war.

Patentansprüche

1. Lösung für das außenstromlose Vernickeln, umfassend ein wasserlösliches Nickelsalz, ein Reduktionsmittel, einen Komplexbildner und eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung.
2. Lösung für das außenstromlose Vernickeln nach Anspruch 1, wobei die Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung aus der Thiohals, Disulfon, Polysulfon und Dithionit umfassenden Gruppe gewählt wird.
3. Verfahren zum außenstromlosen Vernickeln, umfassend den Schritt des Eintauchens eines Werkstücks in ein Bad für außenstromloses Vernickeln, umfassend ein wasserlösliches Nickelsalz, ein Reduktionsmittel, einen Komplexbildner und eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Nickelüberzug abgeschieden wird.
4. Verfahren zum außenstromlosen Dickvergolden, umfassend die Schritte:
Eintauchen eines Werkstücks in ein Bad für außenstromloses Vernickeln, umfassend ein wasserlösliches Nickelsalz, ein Reduktionsmittel, einen Komplexbildner und eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Nickelüberzug abgeschieden wird, und
Eintauchen des vernickelten Werkstücks in ein Bad für außenstromloses Vergolden, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Goldüberzug abgeschieden wird.
5. Verfahren zum außenstromlosen Dickvergolden nach Anspruch 4, umfassend weiterhin den Schritt des Eintauchens eines Werkstücks in ein Bad für außenstromloses Vernickeln, das keine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält, wodurch auf dem Werkstück chemisch ein Nickelgrundüberzug abgeschieden wird, vor dem Schritt des Eintauchens des Werkstücks in ein Bad für außenstromloses Vernickeln, das eine Verbindung mit einer Schwefel-zu-Schwefel-Bindung enthält.
6. Verfahren zum außenstromlosen Dickvergolden nach Anspruch 4 oder 5, wobei das Bad für außenstromloses Vergolden ein Goldcyanidsalz als Goldquelle enthält und einen pH von 4 bis 9 aufweist.

Fierz 2 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1



ZEICHNUNGEN SEITE 3

Nummer:
Int. Cl.®:
Offenlegungsart:DE 196 39 174 A1
C23 C 16/34
24. April 1997

FIG. 2

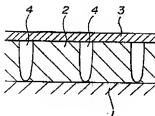
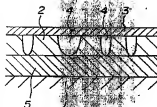


FIG. 3



702 017/005